

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10110225 A

(43) Date of publication of application: 28 . 04 . 98

(51) Int. Cl

C22C 1/00  
C22C 14/00  
C22C 27/02  
C22C 27/06  
C22C 30/00  
C22F 1/18  
// C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00

(21) Application number: 08281822

(22) Date of filing: 03 . 10 . 96

(71) Applicant:

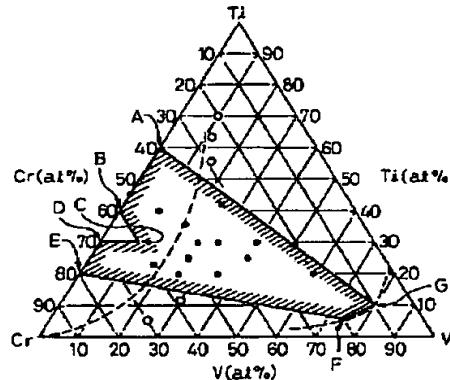
TOYOTA MOTOR CORP AGENCY  
OF IND SCIENCE & TECHNOL

(72) Inventor:

IBA HIDENORI  
AKIBA ETSUO

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS  
PRODUCTION

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce hydrogen storage alloy excellent in activation and the quantity of hydrogen to be occluded and discharged by enabling the control of a fine structure formed by spinodal decomposition for improving the flatness of the discharge equilibrium pressure in the region of practical temp. and pressure in particular.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy is the one having a compsn. expressed by the general formula of  $Ti_xCr_yV_z$  [where (x), (y) and (z) denotes by atomic %, and  $x+y+z=100$ ], is in the range in which body-centered cubic structural phases appear and also spinodal decomposition occurs with the exception of C14 (one kind of representative structure of Laves phases- $MgZn_2$  type crystal structure) single phase regions, composed of a regular periodic structure formed by spinodal decomposition, and whose apparent lattice constant is regulated to 0.2950 to 0.3060nm. The producing method is composed of solution treatment at 700 to 1500°C for 1min to 100hr and cooling treatment and/or aging treatment at 350 to 1200°C for 1min to 200hr.

(b)

	Ti	Cr	V
A	60	40	0
B	40	60	0
C	30	60	10
D	90	70	0
E	20	80	0
F	5	20	75
G	10	10	80

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110225  
 (43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.CI. C22C 1/00  
 C22C 14/00  
 C22C 27/02  
 C22C 27/06  
 C22C 30/00  
 C22F 1/18  
 // C22F 1/00  
 C22F 1/00  
 C22F 1/00  
 C22F 1/00

(21)Application number : 08-281822

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
 AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 03.10.1996

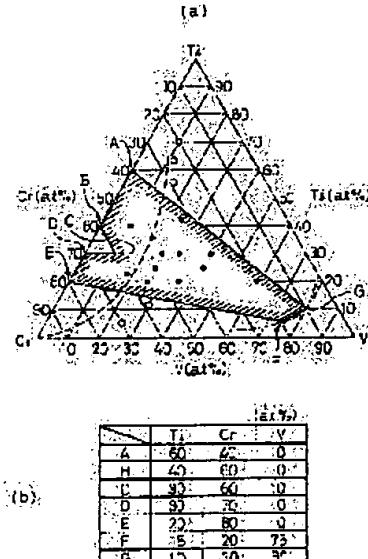
(72)Inventor : IBA HIDENORI  
 AKIBA ETSUO

## (54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce hydrogen storage alloy excellent in activation and the quantity of hydrogen to be occluded and discharged by enabling the control of a fine structure formed by spinodal decomposition for improving the flatness of the discharge equilibrium pressure in the region of practical temp. and pressure in particular.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy is the one having a compsn. expressed by the general formula of  $TixCryVz$  [where (x), (y) and (z) and denotes by atomic %, and  $x+y+z=100$ ], is in the range in which body-centered cubic structural phases appear and also spinodal decomposition occurs with the exception of C14 (one kind of representative structure of Laves phases- MgZn<sub>2</sub> type crystal structure) single phase regions, composed of a regular periodic structure formed by spinodal decomposition, and whose apparent lattice constant is regulated to 0.2950 to 0.3060nm. The producing method is composed of solution treatment at 700 to 1500°C for 1min to 100hr and cooling treatment and/or aging treatment at 350 to 1200°C for 1min to 200hr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-16395

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.09.2001

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] composition -- a general formula and  $Tix Cry Vz$  (a display however, x, and y and z -- atomic % --) it expresses with  $x+y+z=100$  -- having -- C14 (a kind of the typical structure of a Laves phase --) MgZn2 Body center cube tectofacies appears except for a type crystal structure single phase field. And the hydrogen storing metal alloy characterized by being in the range from which a spinodal decomposition happens, having the regular periodic structure formed of this spinodal decomposition, and having this body center cube tectofacies whose lattice constant on appearance is 0.3060nm or less in 0.2950nm or more as a main phase.

[Claim 2] the hydrogen storing metal alloy characterized by being within limits (however, a segment -- a top being included) surrounded by the segment which composition according to claim 1 becomes from the points A, B, C, D, E, F, and G shown by drawing 1 of a Ti-Cr-V ternary system state diagram

[Claim 3] Ti-Cr-V ternary alloy according to claim 1 or 2 is dissolved and cast, and it is 1 minute -100 at 700-1500 degrees C to this casting ingot. It is 1 minute -200 at the process which performs solution treatment of time, the process which carries out cooling processing at a degree, and further 350-1200 degrees C. The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy characterized by the bird clapper from the process which gives the aging treatment of time.

[Claim 4] Ti-Cr-V ternary alloy according to claim 1 or 2 is dissolved and cast, and it is 1 minute -100 at 700-1500 degrees C to this casting ingot. It is [ the process which performs solution treatment of time, and ] 1 minute -200 at 350-1200 degrees C to a degree. The manufacture method of the hydrogen storing metal alloy characterized by the bird clapper from the process which gives the aging treatment of time.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] About a hydrogen storing metal alloy, especially this invention relates to the hydrogen storing metal alloy excellent in the activation and the amount of absorption/emission which enabled control of the fine structure formed by the spinodal decomposition, and its manufacture method in order to improve the flat nature (the Prato section flat nature) of equilibrium pressure.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] From a viewpoint of global environment problems, reuse of solar heat, atomic power, hydraulic power, a wind force, heat of the earth, and waste heat etc. is proposed as new energy replaced with a fossil fuel. However, how in any case, the energy is stored and conveyed poses a common problem. Water is electrolyzed using solar heat or hydraulic power, and the system using the hydrogen obtained by this as an energy medium can be called ultimate clean energy in that a raw material is water and the product which consumes energy and can do it is water again.

[0003] or [ that occlusion of the hydrogen gas of about 1000 times or more of own volume of an alloy is carried out, a hydrogen storing metal alloy can store it as a storage / transportation means of this hydrogen, and the volume density is almost equivalent to a liquid or solid-state hydrogen ] -- or it is more than it LaNi5 by which the metal of body centered cubic structures (BCC structure is called below), such as V, Nb, Ta, and a Ti-V alloy, is already put in practical use as this hydrogen-absorption material etc. -- AB5 A type alloy and TiMn2 etc. -- AB2 Compared with the type alloy, carrying out occlusion of a lot of hydrogen was known for many years. This is because there are many hydrogen-absorption sites in the crystal lattice and the hydrogen storage capacity by calculation is very as large as H/M=2.0 (alloys, such as Ti, V, etc. which are about 50 atomic weight, about 4.0 wt(s)% with BCC structure).

[0004] In a pure vanadium alloy, occlusion of the almost same about 4.0 wt(s)% as the value calculated from the crystal structure is carried out, and the abbreviation half is emitted under an ordinary temperature ordinary pressure. It is known that big hydrogen storage capacity and a good hydrogen-desorption property are similarly shown in 5A group's Nb and Ta of an element of the same periodic table. In pure metals, such as V, Nb, and Ta, since cost is very high, in the industrial application which needs a certain amount of amounts of alloys, such as a hydrogen tank and an nickel-MH cell, it is not realistic. Then, the property has been investigated in the alloy of the component range which has BCC structures, such as Ti-V. However, in addition to the point of difficulty in activation that the reaction rate made into the problem also in V, Nb, and Ta is slow, with these BCC alloys, new troubles, like there are few burst sizes only by carrying out occlusion by practical temperature and pressure are also produced. The alloy which makes a BCC phase a main composition phase as this result has not yet resulted in practical use.

[0005] The attempt of the property control by old alloying is AB5. Type and AB2 It has been performed by the component design also in type or BCC type any. However, the setting range of a component was not what exceeds the criteria of intermetallic-compound single phase or BCC solid-solution single phase also in which example. as well-known technology of this field, the crystal structure which consists of composition which is five or more elements is a body centered cubic structure, and the alloy with which B becomes [ Ti100-x-y-z Crx Ay Bz and A ] a kind of V, Nb, Mo, Ta, and W from two or more sorts of Zr, Mn, Fe, Co, nickel, and Cu on the basis of a Ti-Cr system is indicated by JP,7-252560,A it considers as the effect, the hydrogen-absorption effect cannot fully be expected only by optimization of a lattice constant, and it is indicated that, as for hydrogen storage capacity, the size of the virtual sphere which can further be arranged to an opening increases sharply in a radius in the case of 0.33A or more However, there is no recognition which uses for this official report the field which is carrying out the spinodal decomposition, and it has stopped at the convention of a lattice constant.

[0006] Moreover, with the alloy of the BCC structure of a system, although the metal texture is a polyphase, it is arranged by the handling as solid-solution single phase. [ of 5 yuan like the aforementioned conventional technology ] Thus, in the former, there is nothing that mentioned controlling this paying attention to the metal texture of the alloy more than a two phase, and it is not indicated at all except single phase. In the effect, although a reaction rate, activation conditions, etc. are eased, it has not resulted in the improvement of the emission characteristic itself, i.e., the temperature of discharge or relief of a flow and pressure requirement. Thus, this influence is grasped paying attention to polyphase-ized technology, this is further controlled by the former, and technology which eases large increase and the absorption/emission conditions of capacity is not realized. Therefore, the further improvable ED of a hydrogen storing metal alloy was expected these properties by the control technology of polyphase-izing.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the epoch-making high capacity alloy which achieves the chemical composition of a Ti-Cr-V system, and optimization of heat treatment from the following point, and can be effectively used as an energy carrier, in order to improve the flat nature of the equilibrium pressure of a hydrogen storing metal alloy in practical temperature and a pressure region.

(1) Optimize these from the relation of the interior distortion of an alloy and structure of influencing flat nature (the Prato section flat nature) greatly, and obtain the hydrogen storage capacity more than the rule of mixture of a composition phase.

(2) Clarify the wavelength of the modulated structure in a polyphase, and the control factor of an amplitude, and control of structural optimization is enabled in a real process. Furthermore, other purposes of this invention examine the chemical composition which was most suitable for the improvement of the aforementioned structure on the assumption that the range which produces the spinodal decomposition in a BCC phase, and they offer the alloy which has a highly efficient composition phase. Moreover, another purpose of this invention is to offer the alloy based on the appraisal method using new structural-analysis software, in order to evaluate optimization of the structure in a two-phase separation state.

[0008]

[Means for Solving the Problem] the above-mentioned purpose -- composition -- a general formula and  $T_{ix} \text{Cry}_{Vz}$  (a display however, x, and y and z -- atomic % --) it expresses with  $x+y+z=100$  -- having -- C14 (a kind of the typical structure of a Laves phase --) MgZn<sub>2</sub> Body center cube tectofacies appears except for a type crystal structure single phase field. It is in the range from which a spinodal decomposition happens, and has the regular periodic structure formed of the aforementioned spinodal decomposition. the lattice constant on appearance and by 0.2950nm or more It is attained by the hydrogen storing metal alloy characterized by having the aforementioned body center cube tectofacies which is 0.3060nm or less as a main phase.

[0009] moreover, the above-mentioned purpose is attained by the hydrogen storing metal alloy characterized by being within limits (however, a segment -- a top being included) surrounded by the segment which the aforementioned composition becomes from the points A, B, C, D, E, F, and G shown by drawing 1 of a Ti-Cr-V ternary system state diagram Furthermore, the above-mentioned purpose dissolves and casts the aforementioned Ti-Cr-V ternary alloy, is 700-1500 degrees C at the aforementioned casting ingot, and is 1 minute -100. It is the process which performs solution treatment of time, the process which carries out cooling processing at a degree, and further 350-1200 degrees C, and is 1 minute -200. It is attained from the process which gives the aging treatment of time also by the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy characterized by the bird clapper.

[0010] Furthermore, the above-mentioned purpose dissolves and casts the aforementioned Ti-Cr-V ternary alloy, is 700-1500 degrees C at the aforementioned casting ingot, and is 1 minute -100. It is 350-1200 degrees C at a degree, and is [ the process which performs solution treatment of time, and ] 1 minute -200. It is attained from the process which gives the aging treatment of time also by the manufacture method of the hydrogen storing metal alloy characterized by the bird clapper.

[0011]

[Embodiments of the Invention] The artificer etc. acquired knowledge that a hydrogen-desorption property is remarkably improved by the spinodal decomposition in the alloy regularly disassembled into the detailed two phase of nano order also in a BCC alloy in the interior from much old experiments. The two phase from which the crystal structure is BCC and the lattice constant which formed by the spinodal decomposition and grew up to be specific crystal orientation differs in Ti, Cr, and V system is 1.0 to 100nm. It has periodic structure at an interval. According to this regular nano order period structure, the big hydrogen storage capacity which a BCC metal has structurally is made to emit in practical temperature and a pressure region, and activation conditions are eased, and a reaction rate is improved. The interface of the two phase of the BCC alloy with which the 1st invention of this invention based on this knowledge starts a spinodal decomposition speeds up movement of a hydrogen atom, and an improvement of a reaction rate and the ease of activation are attained. Moreover, near the interface, the stability of a hydride has fallen by adjustment distortion between two phases, and it is surmised that this has led to the improvement of a hydrogen-desorption property.

[0012] Growth of the modulated-structure organization by this spinodal decomposition can be divided into the wavelength enlargement stage which increases the wavelength of the modulated structure which this formed the spinodal-decomposition term which increases a concentration amplitude from the concentration fluctuation of an initial stage. In a Ti-Cr-V system and a Ti-Mn-V system, the reaction of a spinodal-decomposition term is very quick, for example, at the time of casting solidification and quenching after heat treatment, it completes and a modulated structure already forms this reaction. already controlling the increase of concentration wavelength after the completion of decomposition in this invention -- hydrogen storage capacity and the emission characteristic -- and [ especially ] control of Prato flat nature was enabled

[0013] The 2nd invention shows a claim with reference to a Ti-Cr-V system state diagram ( drawing 1 (a)). the component value of each point A, B, C, D, E, F, and G is shown in drawing 1 (b) -- having -- the range of this invention -- each -- a segment -- it considers as the field of the slash surrounded on each point including the top In this drawing, AG is a boundary line whose lattice constant on appearance (average lattice constant of a two phase) is 0.3060nm, and EF is a boundary line whose lattice constant on appearance (average lattice constant of a two phase) is 0.2950nm. Since [ which it is between both this straight line ] hydrogen storage capacity and both the properties of the emission characteristic cannot be satisfied like the after-mentioned if out of range, this invention is limited within the limits of between both straight lines.

[0014] As for the original alloy concentration, it is possible that the interface of differing and \*\* two phase is an adjustment interface at a spinodal-decomposition term, therefore the concentration of the formed two phase has produced grid distortion

by the misfit of the lattice constant of a two phase in the interface by increase of \*\* concentration amplitude as a factor related to a detailed organization, hydrogen storage capacity, and the emission characteristic in this. The mechanism of an effect to these factors and an actual hydrogen-absorption property is considered as follows.

[0015] As mentioned above, since the concentration of a two phase differs, about 5/100nm of lattice constants is shifted mutually, and change of the equilibrium pressure of the hydrogen absorption/emission produced by this becomes very large. That is, the two phase of Ti rich phase which a lattice constant is large and carries out occlusion with low equilibrium pressure, and V rich phase in which the number of the shape of a grid carries out occlusion with small high equilibrium pressure will be mixed. By such two phase mixture, usually, although two-step Prato is formed with each equilibrium pressure, with this invention alloy, Prato flat at an usable pressure range is formed by the ordinary pressure. This has a mutual continuous interface at adjustment, and since this is carrying out two phase mixture to nano order, it is considered that the hydrogen absorption/emission property also became continuous.

[0016] Moreover, the field of BCD in drawing is C14 (TiCr<sub>2</sub>) single-phase field, and this invention has excepted this range. Although the conventional C14 phase type alloy had some reports that a BCC phase is included, it was that to which only the operation about [ the Laves-phase section of the main phase is only functioning, and according / the BCC phase section / to pulverization prevention ] the improvement in endurance is performing absorption/emission of these hydrogen. furthermore, the thing which shows the limitation that a spinodal decomposition produces FG -- it is -- this -- if out of range, a spinodal decomposition does not happen In addition, in the side near the aforementioned BCD region, it is a C14 phase +BCC phase, and has become BCC phase single phase from it by the pure V side in this drawing (inside of drawing the dotted line of the inside of two dotted lines, and left-hand side V side).

[0017] The phase which the spinodal-decomposition phase of this invention exists as main phases, and exists in the shape of a colony in the matrix of structure which the 3rd phase of different structure is intermingled if the two phase which has this regular periodic structure mainly performs a hydrogen-absorption operation, or is different may be a spinodal-decomposition phase.

[0018] Below, the reason for limitation of the 3rd invention and the 4th invention is explained further in full detail. the duality which constitutes the ternary system of this invention -- the Ti-Cr system of a system -- setting -- the duality -- the specific manufacture conditions that a spinodal-decomposition region is comparatively large and it quenches from this decomposition region although hexagonal alpha phase forms from a system state diagram in a low-temperature region -- not but -- \*\* -- a SUPINODARU reaction occurs However, by the Ti-V system, it becomes difficult to make it decompose, if the field is narrow and is not meanses, such as quenching.

[0019] since a Cr-V system, on the other hand, forms all the rate type solid solutions -- the alloy designing of this invention -- a ternary system state diagram -- changing -- duality -- I think it possible to fully design by referring to a Ti-Cr system and a Ti-V system based on a system state diagram First, in this invention, in order to make a spinodal decomposition start, in a casting, an alloy element is once solution-ized, and this is heat-treated in the two-phase separation field which a spinodal decomposition produces. Although this can check separation of a two phase in the detailed organization in material with casting, it is because the periodic structure to specific crystal orientation was not checked. The thermal driving force for promoting an agglutination reaction is needed for such rule-ization of an organization, and heat treatment in a two-phase separation field specifically realizes.

[0020] About an operation of this heat treatment, it can elaborate still as follows. The lattice strain produced in the interface of a two phase as mentioned above changes the distribution state of hydrogenation distortion produced according to hydrogenation. Especially, in the alloy of BCC structure like this invention, distortion produced according to hydrogenation has big influence on hydrogen absorption and the pressure differential (hysteresis) of discharge. In the alloy which has the fine structure like this invention, since such an early distortion is controllable by heat treatment, it becomes possible to make the optimal small strain distribution of a hysteresis.

[0021]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-222252**  
 (43)Date of publication of application : **30.08.1996**

---

(51)Int.CI. **H01M 8/04**  
**H01M 8/10**

---

(21)Application number : **07-025180** (71)Applicant : **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**  
 (22)Date of filing : **14.02.1995** (72)Inventor : **HASHIZAKI KATSUO**  
**HORIOKA RYUJI**  
**TANI TOSHIHIRO**

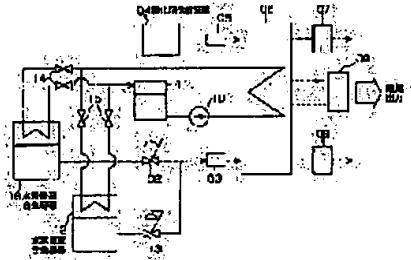
---

## (54) SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL SYSTEM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To start a solid high polymer fuel cell system at a low temperature without arranging a starting motor by arranging plural hydrogen storage alloy vessels filled with specific hydrogen storage alloy in a hydrogen fuel supply device.

**CONSTITUTION:** A temperature is raised by starting a fuel cell main body 06, and when a cooling water fuel cell exhaust heat quantity discharged from the main body 06 increases and reaches a rated operation temperature area, a cutoff valve B14 is closed, and a cutoff valve A14 is opened, and cooling water is introduced to a tank 16 filled with hydrogen storage alloy for a high temperature, and fuel cell exhaust heat is absorbed in the hydrogen storage alloy for a high temperature, and hydrogen gas of pressure necessary for rated operation of the main body 06 is generated. At starting time, hydrogen gas generated from hydrogen storage alloy for a low temperature filled in a tank 12 is introduced to a hydrogen humidifying device 03 through a pressure control valve 13. Operation of a fuel cell approaches rating, and after a cooling water temperature rises, hydrogen gas is generated from the hydrogen storage alloy for a high temperature in the tank 16 by absorbing fuel cell exhaust heat, and this hydrogen gas is introduced to the main body 06 through a pressure control valve 02 and the hydrogen humidifying device 03.




---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **01.02.2002**  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the solid-state macromolecule type fuel cell system equipped with the hydrogen storing metal alloy container individually filled up with the hydrogen storing metal alloy of a different kind as a hydrogen-fuel feeder for supplying the hydrogen as fuel, respectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] To an electrolyte with the property of passing only a hydrogen ion, among the hydrogen ions and electrons which are generated by electrode reaction For example, macromolecule ion exchange membrane, such as fluororesin system ion exchange membrane with a sulfonic group, is used. Use for example, a platinum system catalyst etc. for the both sides of both electrolytes, and the catalyst electrode which makes oxidization or a reduction reaction cause is arranged, respectively. Furthermore, it has the porous carbon electrode which made the catalyst electrode support, respectively, hydrogen and oxygen are supplied to each of a carbon electrode, and there is a thing which prepared the solid-state macromolecule type fuel cell which generates electricity and which is shown in drawing 2 as a solid-state macromolecule type fuel cell system.

[0003] In the solid-state macromolecule type fuel cell system shown in drawing, the hydrogen used as fuel is made to be supplied from the hydrogen storing metal alloy tank 01 filled up with one kind of arbitrary hydrogen storing metal alloys. Namely, the hydrogen storage material stored in the hydrogen-storage-material tank 01 is made to generate electricity by supplying as fuel the hydrogen emitted when heated by predetermined temperature to a fuel cell main part.

[0004] As a heat source for heating this hydrogen storage material, it generated inside at the time of power generation of the fuel cell main part of a solid-state macromolecule type fuel cell, and the cell exhaust heat discharged with cooling water from a fuel cell main part is used. That is, as shown in drawing 2 , the cooling water which collects cell exhaust heat from the interior of the fuel cell main part 06 is stored in the cooling water tank 11, is sent to the fuel cell main part 06 by the cooling water pump 10, and is discharged out of [ after collecting the cell exhaust heat generated in the cell reaction of the fuel cell main part 06 interior ] the fuel cell main part 06. By leading the cooling water which got warm at this cell exhaust heat to the hydrogen storing metal alloy tank 01 by which the hydrogen storing metal alloy was filled up, a hydrogen storing metal alloy will absorb cell exhaust heat within the hydrogen storing metal alloy tank 01, and will emit hydrogen gas.

[0005] In addition, a hydrogen storing metal alloy is heated, the cooling water which caused endothermic reaction and emitted cell exhaust heat to the hydrogen storing metal alloy when emitting the hydrogen gas which carried out occlusion to the interior is cooled, and the cooling water which carried out the temperature reduction is returned to a cooling water tank 11 after that.

[0006] Moreover, the hydrogen gas which absorbed cell exhaust heat and was emitted from the hydrogen storing metal alloy within the hydrogen storing metal alloy tank 01 is sent out from the hydrogen storing metal alloy tank 01 to piping, and is introduced into hydrogen humidification equipment 03 after pressure regulation by the pressure control valve 02 infix in piping. Here, in order to start a cell reaction, hydrogen gas is adjusted to suitable predetermined temperature and a humidification state, and is introduced into the fuel cell main part 06.

[0007] Moreover, the oxygen gas used as the above-mentioned hydrogen gas and the oxidizer which starts a cell reaction within the fuel cell main part 06 is supplied by the oxidizer feeder 04 which consists of air supply equipments, such as an oxygen cylinder or a blower, and a compressor, and is introduced into oxidizer humidification equipment 05. Here, an oxidizer is adjusted to predetermined temperature and a humidification state like hydrogen gas, and a humidification oxidizer is introduced into the fuel cell main part 06 after that.

[0008] Moreover, the residual hydrogen which was not used for power generation but remained within the fuel cell main part 06 among the hydrogen gas and the oxidizers which were introduced into the fuel cell main part 06 or a residual oxidizer With the moisture generated in connection with the cell reaction, hydrogen, and oxidizer humidification equipment For adjustment of hydrogen gas and the humidification state of an oxidizer, with the added humidification moisture, it is discharged out of the fuel cell main part 06, and is introduced into the hydrogen side steam separator 08 and the oxidizer side steam separator 07, respectively, and steam separation is carried out there, respectively. The residual hydrogen from which moisture was separated, or a residual oxide is returned to the fuel feeding pipe from the hydrogen storing metal alloy tank 01 to hydrogen humidification equipment 03, and the oxidizer supply pipe from the oxidizer feeder 04 to oxidizer humidification equipment 05, is reintroduced to the fuel cell main part 06, and is again used for a cell reaction.

[0009] However, in the case of a solid-state macromolecule type fuel cell system which was mentioned above, there were the following problems.

(1) In the rated operation temperature region around 80 degrees C of the fuel cell main part 06 of a solid-state macromolecule type fuel cell Since one kind of arbitrary hydrogen storing metal alloys are chosen, the hydrogen storing metal alloy tank 01 is filled up and it is used as a hydrogen-fuel feeder so that the hydrogen-desorption-pressure force of a hydrogen storing metal alloy may become a grade exceeding the hydrogen pressure force at the time of operation of the fuel cell main part 06, The circulating water temperature of the during starting of the fuel cell main part 06 cannot have enough heating of a hydrogen storing metal alloy between lows, the hydrogen-desorption-pressure force cannot become low, and sufficient hydrogen supply pressure cannot be obtained. The hydrogen gas of sufficient pressure for the fuel cell main part 06 could not be supplied by this, but it may have lapsed into the state where starting of a solid-state macromolecule type fuel cell system cannot be performed. In order to prevent this, the heater which heats a hydrogen storing metal alloy needed to be formed.

That the above-mentioned (1) problem should be solved (2) Moreover, in the low circulating-water-temperature region of during starting One kind of arbitrary hydrogen storing metal alloys which emit hydrogen from which the hydrogen-desorption-pressure force of a hydrogen storing metal alloy becomes the hydrogen pressure force grade that the fuel cell main part 06 is operated convenient are chosen. When the hydrogen storing metal alloy tank 01 is filled up and it is used as a hydrogen-fuel feeder, compared with during starting, in the rated operation temperature region of the fuel cell main part 06 with which cell exhaust heat becomes high A hydrogen storing metal alloy is heated too much, and it will become high pressure, and the hydrogen-desorption-pressure force will need to make a facility of the hydrogen storing metal alloy tank 01, piping, and pressure-control-valve 02 grade the thing of specification which bears these pressures, and will become superfluous specification.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The during starting of a solid-state macromolecule type fuel cell, the time of rated operation, etc. also by heating which uses the cooling water of the temperature changed according to the operation situation of a fuel cell main part that this invention should solve the problem of the conventional solid-state macromolecule type fuel cell system mentioned above While the hydrogen supply pressure which is stabilized and can perform operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is securable, a hydrogen supply pressure does not serve as overpressure, but let it be a technical problem to offer the solid-state macromolecule type fuel cell system which does not invite the superfluous specification of a facility.

[0011]

[Means for Solving the Problem] For this reason, the solid-state macromolecule type fuel cell system of this invention was made into the following means. In order to stabilize a solid-state macromolecule type fuel cell system in a solid-state macromolecule type fuel cell and to enable it to operate at least to it as a hydrogen-fuel feeder which supplies the hydrogen as fuel in two different temperature regions, the hydrogen storing metal alloy container which filled each up with the hydrogen storing metal alloy which an occlusion hydrogen can be emitted [ hydrogen storing metal alloy ], respectively and can generate the hydrogen pressure force required for operation of a solid-state macromolecule type fuel cell in a different temperature region was prepared.

[0012]

[Function] When using the hydrogen storing metal alloy container which filled each up with two kinds of hydrogen storing metal alloys as a hydrogen-fuel feeder, for example, one kind of hydrogen storing metal alloy The hydrogen-desorption-pressure force becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for operation of a solid-state macromolecule type fuel cell in the low circulating-water-temperature region of during starting. One kind of arbitrary hydrogen storing metal alloys are chosen, a hydrogen storing metal alloy container is filled up, and it is used as a hydrogen-fuel feeder. one more kind Before and after 80 degrees C of the rated operation temperature region of a solid-state macromolecule type fuel cell, the hydrogen-desorption-pressure force becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for operation of a solid-state macromolecule type fuel cell. One kind of arbitrary hydrogen storing metal alloys are chosen, a hydrogen storing metal alloy container is filled up, and hydrogen supply pressure sufficient by using it as a hydrogen-fuel feeder until it results from during starting at the time of rating to operate a solid-state macromolecule type fuel cell can be secured.

[0013] It becomes possible to make by this the cell reaction of the solid-state macromolecule type fuel cell which crossed from during starting broadly till rating, and was stabilized perform, and the stable electric power supply is made. Moreover, the safety of a solid-state macromolecule type fuel cell system can be secured, without also being able to prevent going up to a superfluous hydrogen supply pressure on stream [ a solid-state macromolecule type fuel cell ], and needing a facility of superfluous specification.

[0014]

[Example] Hereafter, one example of the solid-state macromolecule type fuel cell system of this invention is explained based on a drawing. Drawing 1 is the block diagram showing one example of the solid-state macromolecule type fuel system of this invention. In addition, what is shown in drawing uses each of the hydrogen emitted from the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service, and the hydrogen emitted from the hydrogen storing metal alloy of a high temperature service as a hydrogen fuel to supply, fills up a hydrogen storing metal alloy tank with each hydrogen storing metal alloy individually, and shows the example of the solid-state macromolecule type fuel cell system using them as a hydrogen-fuel feeder. Moreover, in this drawing, detailed explanation is omitted about the explanation in drawing 2 of the thing of the same mark watch as

drawing 2 , the same, or a like.

[0015] As shown in drawing, the hydrogen used as fuel is supplied to during starting from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 as a hydrogen-fuel feeder filled up with one kind of hydrogen storing metal alloys with an arbitrary low temperature service. Moreover, it is made to use the cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06 as a heat source heated in order to make the hydrogen by which occlusion was carried out in the hydrogen storing metal alloy emit. Cooling water is having the cooling water tank 11 stored, is sent to the fuel cell main part 06 by the cooling water pump 10, and is discharged out of [ after collecting the cell exhaust heat generated by the cell reaction in the fuel cell main part 06 ] the fuel cell main part 06. Cooling water emits and carries out the temperature reduction of the cell exhaust heat collected by the fuel cell main part 06 to the hydrogen storing metal alloy with which the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 was filled up, and is returned to a cooling water tank 11.

[0016] However, in during starting, there is little cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06, and a circulating water temperature is a low. By opening a cut-off valve B15, closing a cut-off valve A14, and leading cooling water only to the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 containing the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service, a low-temperature-service hydrogen storing metal alloy Cell exhaust heat is absorbed within the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12, and the hydrogen gas of a pressure which becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for operation of the fuel cell main part 06 is made to emit.

[0017] And the fuel cell main part 06 starts, carry out a temperature up, and the amount of the cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06 increases. If a circulating water temperature becomes the rated operation temperature region which becomes high, close a cut-off valve B15, open a cut-off valve A14, and it is made to lead cooling water to the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 containing the hydrogen storing metal alloy of a high temperature service. The high-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 was filled up is made to absorb cell exhaust heat, and it is made to make the hydrogen gas which becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for the rated operation of the fuel cell main part 06 emit. The cell exhaust heat from which cooling water was collected by the fuel cell main part 06 also at this time is emitted to a high-temperature-service hydrogen storing metal alloy, carries out a temperature reduction, and it is returned to a cooling water tank 11.

[0018] Moreover, during starting and the hydrogen gas which absorbed cell exhaust heat and was emitted from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy within the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 are introduced into hydrogen humidification equipment 03 after pressure regulation by the pressure control valve 13. Moreover, after operation of a fuel cell approaches rating and a circulating water temperature carries out a temperature up, the hydrogen gas which absorbed cell exhaust heat and was emitted from the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy within the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 is introduced into hydrogen humidification equipment 03 after pressure regulation by the same pressure control valve 02 as what was shown in drawing 2 . Here, hydrogen gas is adjusted to predetermined temperature and a humidification state, and humidification hydrogen is introduced into the fuel cell main part 06 after that.

[0019] Moreover, as explained in drawing 2 , the oxygen used as the above-mentioned hydrogen and the oxidizer which starts a cell reaction within the fuel cell main part 06 is supplied by the oxidizer feeder 04 which consists of an oxygen cylinder or a blower, a compressor, etc., and is introduced into oxidizer humidification equipment 05. Here, an oxidizer is adjusted to predetermined temperature and a humidification state, and a humidification oxidizer is introduced into the fuel cell main part 06 after that. Furthermore, the residual hydrogen which was not used for power generation but remained within the fuel cell main part 06, As explained in drawing 2 , a residual oxidizer with or the moisture generated in connection with the cell reaction and humidification moisture It is discharged out of the fuel cell main part 06, and is introduced into the hydrogen side steam separator 08 and the oxidizer side steam separator 07, respectively. there Steam separation is carried out, respectively, and it is returned to the fuel feeding pipe from the hydrogen storing metal alloy tank 01 to hydrogen humidification equipment 03, and the oxidizer supply pipe from the oxidizer feeder 04 to oxidizer humidification equipment 05, respectively, is reintroduced into them to the fuel cell main part 06, and circulates.

[0020] Thus, in the solid-state macromolecule type fuel cell system of this example, sufficient hydrogen-desorption-pressure force to supply the hydrogen pressure force at the time of operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is acquired in the low circulating-water-temperature region of the during starting of the fuel cell main part 06 from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 was filled up. Moreover, at the time of the temperature up by which the fuel cell main part 06 approached rated operation, sufficient hydrogen-desorption-pressure force to supply the hydrogen pressure force at the time of operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is acquired from the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 was filled up.

[0021] furthermore, at the time of a temperature up, on the hydrogen storing metal alloy tank 12 filled up with the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service By not introducing cooling water, a low-temperature-service hydrogen storing metal alloy is discharged from the fuel cell main part 06. With a bird clapper, there is nothing to high pressure, and it is not necessary to make the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12, piping, and a pressure control valve 13 it at the thing of high-pressure specification, and the hydrogen-desorption-pressure force can be cheap and can make installation specification not to be heated by the cooling water cell exhaust heat which became the temperature at the time of rated operation, and end.

[0022] Thus, by supplying the hydrogen storing metal alloy tank equipped with the hydrogen storing metal alloy which suited the circulating-water-temperature level in the cooling water which collects cell exhaust heat, sufficient hydrogen supply pressure to operate a solid-state macromolecule type fuel cell can be secured, the cell reaction of the solid-state macromolecule type fuel cell stabilized from during starting over the large area till rating can be made to be able to perform, and the stable electric power supply can be performed until it results from during starting at the time of rating.

[0023] In addition, although the example which adopted as the hydrogen-fuel feeder the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank filled up with the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank filled up with the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy and the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy as a hydrogen storing metal alloy container in the example mentioned above was shown this invention chooses the hydrogen storing metal alloy from which the hydrogen-desorption-pressure force which is not limited to such an example and can supply the hydrogen pressure force required for suitable operation of the fuel cell main part 06 in a further different temperature region from the temperature mentioned above is acquired. You may make it form the filled hydrogen storing metal alloy tank.

[0024]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained, according to the solid-state macromolecule type fuel cell system of this invention, the following effect is acquired by composition shown in a claim.

- (1) Low-temperature starting of a solid-state macromolecule type fuel cell system can be performed, without forming the heater for starting etc. Thereby, the use of a system can be extended while being able to pack a system compactly.
- (2) While a solid-state macromolecule type fuel cell can supply the hydrogen pressure force for performing stable power generation, there is no bird clapper in a superfluous hydrogen supply pressure, it is not necessary to make into superfluous specification the device which constitutes a system, and-izing of the system can be carried out [ low cost ], and it is made to a safe thing in a different temperature region.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, one example of the solid-state macromolecule type fuel cell system of this invention is explained based on a drawing. Drawing 1 is the block diagram showing one example of the solid-state macromolecule type fuel system of this invention. In addition, what is shown in drawing uses each of the hydrogen emitted from the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service, and the hydrogen emitted from the hydrogen storing metal alloy of a high temperature service as a hydrogen fuel to supply, fills up a hydrogen storing metal alloy tank with each hydrogen storing metal alloy individually, and shows the example of the solid-state macromolecule type fuel cell system using them as a hydrogen-fuel feeder. Moreover, in this drawing, detailed explanation is omitted about the explanation in drawing 2 of the thing of the same mark watch as drawing 2, the same, or a like.

[0015] As shown in drawing, the hydrogen used as fuel is supplied to during starting from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 as a hydrogen-fuel feeder filled up with one kind of hydrogen storing metal alloys with an arbitrary low temperature service. Moreover, it is made to use the cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06 as a heat source heated in order to make the hydrogen by which occlusion was carried out in the hydrogen storing metal alloy emit. Cooling water is having the cooling water tank 11 stored, is sent to the fuel cell main part 06 by the cooling water pump 10, and is discharged out of [ after collecting the cell exhaust heat generated by the cell reaction in the fuel cell main part 06 ] the fuel cell main part 06. Cooling water emits and carries out the temperature reduction of the cell exhaust heat collected by the fuel cell main part 06 to the hydrogen storing metal alloy with which the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 was filled up, and is returned to a cooling water tank 11.

[0016] However, in during starting, there is little cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06, and a circulating water temperature is a low. By opening a cut-off valve B15, closing a cut-off valve A14, and leading cooling water only to the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 containing the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service, a low-temperature-service hydrogen storing metal alloy Cell exhaust heat is absorbed within the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12, and the hydrogen gas of a pressure which becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for operation of the fuel cell main part 06 is made to emit.

[0017] And the fuel cell main part 06 starts, carry out a temperature up, and the amount of the cooling water cell exhaust heat discharged from the fuel cell main part 06 increases. If a circulating water temperature becomes the rated operation temperature region which becomes high, close a cut-off valve B15, open a cut-off valve A14, and it is made to lead cooling water to the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 containing the hydrogen storing metal alloy of a high temperature service. The high-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 was filled up is made to absorb cell exhaust heat, and it is made to make the hydrogen gas which becomes a grade exceeding the hydrogen pressure force required for the rated operation of the fuel cell main part 06 emit. The cell exhaust heat from which cooling water was collected by the fuel cell main part 06 also at this time is emitted to a high-temperature-service hydrogen storing metal alloy, carries out a temperature reduction, and it is returned to a cooling water tank 11.

[0018] Moreover, during starting and the hydrogen gas which absorbed cell exhaust heat and was emitted from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy within the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 are introduced into hydrogen humidification equipment 03 after pressure regulation by the pressure control valve 13. Moreover, after operation of a fuel cell approaches rating and a circulating water temperature carries out a temperature up, the hydrogen gas which absorbed cell exhaust heat and was emitted from the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy within the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 is introduced into hydrogen humidification equipment 03 after pressure regulation by the same pressure control valve 02 as what was shown in drawing 2. Here, hydrogen gas is adjusted to predetermined temperature and a humidification state, and humidification hydrogen is introduced into the fuel cell main part 06 after that.

[0019] Moreover, as explained in drawing 2, the oxygen used as the above-mentioned hydrogen and the oxidizer which starts a cell reaction within the fuel cell main part 06 is supplied by the oxidizer feeder 04 which consists of an oxygen cylinder or a blower, a compressor, etc., and is introduced into oxidizer humidification equipment 05. Here, an oxidizer is adjusted to predetermined temperature and a humidification state, and a humidification oxidizer is introduced into the fuel cell main part 06 after that. Furthermore, the residual hydrogen which was not used for power generation but remained within the fuel cell main part 06, As explained in drawing 2, a residual oxidizer with or the moisture generated in connection with the cell reaction and humidification moisture It is discharged out of the fuel cell main part 06, and is introduced into the hydrogen side

steam separator 08 and the oxidizer side steam separator 07, respectively. there Steam separation is carried out, respectively, and it is returned to the fuel feeding pipe from the hydrogen storing metal alloy tank 01 to hydrogen humidification equipment 03, and the oxidizer supply pipe from the oxidizer feeder 04 to oxidizer humidification equipment 05, respectively, is reintroduced into them to the fuel cell main part 06, and circulates.

[0020] Thus, in the solid-state macromolecule type fuel cell system of this example, sufficient hydrogen-desorption-pressure force to supply the hydrogen pressure force at the time of operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is acquired in the low circulating-water-temperature region of the during starting of the fuel cell main part 06 from the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12 was filled up. Moreover, at the time of the temperature up by which the fuel cell main part 06 approached rated operation, sufficient hydrogen-desorption-pressure force to supply the hydrogen pressure force at the time of operation of a solid-state macromolecule type fuel cell is acquired from the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy with which the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 16 was filled up.

[0021] furthermore, at the time of a temperature up, on the hydrogen storing metal tank 12 filled up with the hydrogen storing metal alloy of a low temperature service By not introducing cooling water, a low-temperature-service hydrogen storing metal alloy is discharged from the fuel cell main part 06. With a bird clapper, there is nothing to high pressure, and it is not necessary to make the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank 12, piping, and a pressure control valve 13 it at the thing of high-pressure specification, and the hydrogen-desorption-pressure force can be cheap and can make installation specification not to be heated by the cooling water cell exhaust heat which became the temperature at the time of rated operation, and end.

[0022] Thus, by supplying the hydrogen storing metal tank equipped with the hydrogen storing metal alloy which suited the circulating-water-temperature level in the cooling water which collects cell exhaust heat, sufficient hydrogen supply pressure to operate a solid-state macromolecule type fuel cell can be secured, the cell reaction of the solid-state macromolecule type fuel cell stabilized from during starting over the large area till rating can be made to be able to perform, and the stable electric power supply can be performed until it results from during starting at the time of rating.

[0023] In addition, although the example which adopted as the hydrogen-fuel feeder the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank filled up with the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy tank filled up with the low-temperature-service hydrogen storing metal alloy and the high-temperature-service hydrogen storing metal alloy as a hydrogen storing metal alloy container in the example mentioned above was shown this invention chooses the hydrogen storing metal alloy from which the hydrogen-desorption-pressure force which is not limited to such an example and can supply the hydrogen pressure force required for suitable operation of the fuel cell main part 06 in a further different temperature region from the temperature mentioned above is acquired. You may make it form the filled hydrogen storing metal alloy tank.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110225

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 22 C 1/00  
 14/00  
 27/02  
 27/06  
 30/00

識別記号  
 101

F I  
 C 22 C 1/00  
 14/00  
 27/02  
 27/06  
 30/00

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-281822

(22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(72)発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

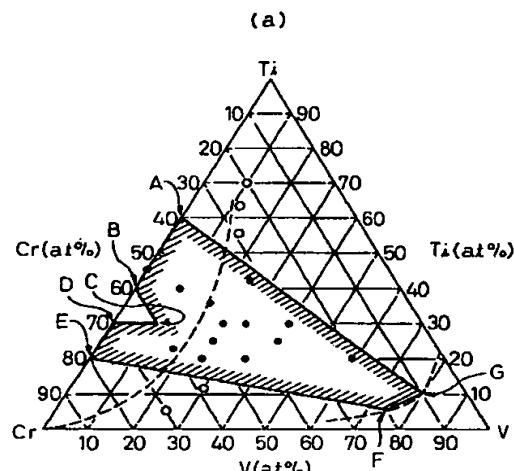
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 水素吸蔵合金およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に実用的な温度と圧力域での放出平衡圧の平坦性を改善のためにはスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能として、活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が一般式、 $Ti_{x}Cr_{y}V_{z}$  (但し、 $x, y, z$  は原子%表示、 $x + y + z = 100$ ) で表され、C 1.4 (ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_{2}$ 型結晶構造) 単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造からなり、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下であり、製造法は、700 ~ 1500°Cで、1分~100時間の溶体化処理と、冷却処理および/または350 ~ 1200°Cで、1分~200時間の時効処理からなることを特徴とする。



(b)

	Ti (at%)	Cr (at%)	V (at%)
A	60	40	0
B	40	60	0
C	30	60	10
D	30	70	0
E	20	80	0
F	5	20	75
G	10	10	80

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成が一般式、  $Ti-Cr-V$  (但し、  $x, y, z$  は原子%表示、  $x+y+z=100$  ) で表され、 C14 (ラーベス相の代表的構造の一一種、  $MgZn_2$  型結晶構造) 単相領域を除き、 体心立方構造相が出現し、 かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、 該スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、 見かけ上の格子定数が  $0.2950\text{nm}$  以上で、  $0.3060\text{nm}$  以下である該体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 請求項1に記載の組成が、  $Ti-Cr-V$  三元系状態図の図1で示される点A, B, C, D, E, F およびGからなる線分で囲まれる範囲内 (但し、 線分上を含む) にあることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の  $Ti-Cr-V$  三元系合金を溶解・鋳造し、 該鋳造インゴットに  $700 \sim 1500^\circ\text{C}$  で、 1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、 次に冷却処理する工程と、 さらに  $350 \sim 1200^\circ\text{C}$  で、 1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の  $Ti-Cr-V$  三元系合金を溶解・鋳造し、 該鋳造インゴットに  $700 \sim 1500^\circ\text{C}$  で、 1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、 次に  $350 \sim 1200^\circ\text{C}$  で、 1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 水素吸蔵合金に関し、 特に平衡圧の平坦性 (プラト部平坦性) を改善するためスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能とした活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 地球環境問題の観点から、 化石燃料に替わる新しいエネルギーとして、 太陽熱、 原子力、 水力、 風力、 地熱、 廃熱の再利用などが、 提案されている。しかし、 いずれの場合も、 そのエネルギーをどのように貯蔵し、 輸送するかが共通の問題となっている。太陽熱や水力を使って水を電気分解し、 これによって得られた水素をエネルギー媒体として用いるシステムは、 原料が水であり、 エネルギーを消費してできる生成物がまた水であるという点で、 究極のクリーンエネルギーといえる。

【0003】 この水素の貯蔵・輸送手段として、 水素吸蔵合金は、 合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、 その体積密度は、 液体あるいは固体水素とほぼ同等あるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、  $V, Nb, Ta$  や  $Ti-V$  合金などの体心立方構造 (以下 BCC構造と呼称する) の金属は、 すでに実用化されている  $LaNi_5$  など

の  $AB_5$  型合金や  $TiMn_2$  などの  $AB_2$  型合金に比べ、 大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。これは、 BCC構造では、 その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、 計算による水素吸蔵量が  $H/M = 2.0$  (原子量50程度の  $Ti$  や  $V$  など合金では約4.0wt%) と極めて大きいためである。

【0004】 純バナジウム合金においては、 結晶構造から計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、 その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素の  $Nb$  や  $Ta$  においても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。  $V, Nb, Ta$  などの純金属では、 非常にコストが高いため、 水素タンクや  $Ni-MH$  電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用においては現実的でない。そこで、  $Ti-V$  などのBCC構造を有する成分範囲の合金において、 その特性が調べられてきた。しかし、 これらのBCC合金では、  $V, Nb, Ta$  においても問題とされている反応速度が遅い、 活性化が困難という点に加えて、 実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果としてBCC相を主たる構成相とする合金は、 いまだ実用には至っていない。

【0005】 これまでの合金化による特性制御の試みは、  $AB_5$  型、  $AB_2$  型あるいはBCC型のいずれにおいても成分設計により行われてきた。しかし成分の設定範囲はいずれの例においても金属間化合物単相やBCC固溶体単相の範疇を越えるものではなかった。この分野の公知技術として、 特開平7-252560号公報には、 五元素以上の組成から構成される結晶構造が体心立方構造であって、  $Ti-Cr$  系を基本に  $Ti_{100-x}Cr_x$ ,  $A, B, A$  が  $V, Nb, Mo, Ta, W$  の一種と、  $B$  が  $Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  の二種以上からなる合金が開示されている。その効果として、 格子定数の最適化だけでは十分に水素吸蔵効果が期待できなく、 さらに空隙に配置可能なる仮想球の大きさが半径で、  $0.33\text{\AA}$  以上の場合に水素吸蔵量は大幅に増大することが開示されている。しかし、 本公報にはスピノーダル分解している領域を利用する認識はなく、 格子定数の規定に留まっている。

【0006】 また、 前記従来技術のような五元素のBCC構造の合金では、 その金属組織は多相であるにも関わらず、 固溶体単相としての取扱で整理している。このように従来では、 二相以上の合金の金属組織に注目しこれを制御することに言及したものはなく、 単相以外については全く開示されていない。その効果においても、 反応速度や活性化条件などを緩和するものの、 放出特性自体の改善つまり放出の温度や圧力条件の緩和には至っていない。このように従来では、 多相化技術に注目しこの影響を把握し、 さらにこれを制御して、 容量の大幅な増大や吸放出条件を緩和する技術は実現されていない。その

ため、多相化の制御技術によってこれら特性をさらに改善可能なる水素吸蔵合金の技術開発が望まれていた。

### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用的な温度と圧力域で水素吸蔵合金の平衡圧の平坦性を改善するために、下記の点から  $T_i - C_r - V$  系の化学成分および熱処理の最適化をはかり、エネルギーキャリアとして有効に利用できる画期的な高容量合金を提供することである。

(1) 平坦性(プラト部平坦性)に大きく影響する合金内部歪みと構造との関係からこれらを最適化し、構成相の複合則以上の水素吸蔵量を得る。

(2) 多相における変調構造の波長および振幅の制御要因を明確にして、実プロセスにおいて構造最適化の制御を可能とする。さらに、本発明の他の目的は、BCC相でのスピノーダル分解を生ずる範囲を前提に、前記構造の改善に最も適した化学成分を検討し、高機能構成相を有する合金を提供する。また、本発明の別の目的は、二相分離状態での構造の最適化を評価するために、新規な構造解析ソフトを利用した評価法に基づく合金を提供することにある。

### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が一般式、 $T_i, C_r, V$  (但し、 $x, y, z$  は原子%表示、 $x + y + z = 100$ ) で表され、C14 (ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造) 単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、前記スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、見かけ上の格子定数が 0.2950nm 以上で、0.3060nm 以下である前記体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。

【0009】また、上記の目的は、前記組成が、 $T_i - C_r - V$  三元系状態図の図 1 で示される点 A, B, C, D, E, F および G からなる線分で囲まれる範囲内(但し、線分上を含む)にあることを特徴とする水素吸蔵合金によっても達成される。さらに、上記の目的は、前記  $T_i - C_r - V$  三元系合金を溶解・鋳造し、前記鋳造インゴットに 700 ~ 1500°C で、1 分 ~ 100 時間の溶体化処理を施す工程と、次に冷却処理する工程と、さらに 350 ~ 1200°C で、1 分 ~ 200 時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0010】さらに、上記の目的は、前記  $T_i - C_r - V$  三元系合金を溶解・鋳造し、前記鋳造インゴットに 700 ~ 1500°C で、1 分 ~ 100 時間の溶体化処理を施す工程と、次に 350 ~ 1200°C で、1 分 ~ 200 時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

### 【0011】

【発明の実施の形態】発明者等は、これまでの多数の実験から、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオーダーの微細な二相に規則的に分解した合金において、水素放出特性が著しく改善されるとの知見を得た。  $T_i, C_r$  および  $V$  系においては、結晶構造が BCC で、スピノーダル分解により形成し特定の結晶方位に成長した格子定数の異なる二相は、1.0 nm から 100 nm の間隔で周期的構造を有する。この規則的なナノオーダー周期構造により、BCC 金属が構造的に持つ大きな水素吸蔵量を、実用的な温度と圧力域で放出させ、かつ活性化条件を緩和し、反応速度を改善する。この知見に基づく本発明の第 1 発明は、スピノーダル分解を起こす BCC 合金の二相の界面は、水素原子の移動を速め、反応速度の改善、活性化の容易さが達成される。また、界面近傍では、二相間の整合歪により水素化物の安定性が下がっており、このことが水素放出特性の改善につながっていると推測される。

【0012】このスピノーダル分解による変調構造組織の成長は、初期段階の濃度ゆらぎから濃度振幅を増大させるスピノーダル分解期と、これにより形成した変調構造の波長を増大させる波長増大期に分けることができる。  $T_i - C_r - V$  系および  $T_i - Mn - V$  系においては、スピノーダル分解期の反応が非常に速く、例えば鋳造凝固時や熱処理後の焼き入れ時に、この反応は完了し、既に変調構造が形成する。本発明では、既に分解完了後の、濃度波長の増大をコントロールすることによって、水素吸蔵量および放出特性および特にプラト平坦性の制御を可能とした。

【0013】第 2 発明は、 $T_i - C_r - V$  系状態図(図 1 (a))を参照して、請求の範囲を示したものである。各点 A, B, C, D, E, F および G の成分値は図 1 (b) に示され、本発明の範囲は各線分上を含め各点で囲まれた斜線の領域とするものである。この図で、A G は見かけ上の格子定数(二相の平均格子定数)が 0.3060nm の境界線であり、E F は見かけ上の格子定数(二相の平均格子定数)が 0.2950nm の境界線である。この両直線間の範囲外では後述のごとく、水素吸蔵量および放出特性の両特性を満足することはできないため、本発明は両直線間の範囲内に限定する。

【0014】このことは、微細組織と水素吸蔵量および放出特性とが関係する要因として、  
 ①濃度振幅の増大により、形成した二相の濃度が元の合金濃度とは異なること、  
 ②二相の界面は、スピノーダル分解期には整合界面であって、そのため界面には二相の格子定数のミスマッチが生じていることが考えられる。これらの要因と実際の水素吸蔵特性に対する効果のメカニズムについては、次のように考えられる。

【0015】前述のように、二相の濃度が異なるため、互いに格子定数が 5 / 100 nm 程度ずれており、この

ことによって生ずる水素吸放出の平衡圧の変化は、極めて大きくなる。すなわち、格子定数が大きく、低い平衡圧で吸収するTiリッチ相と、格子状数が小さく高い平衡圧で吸収するVリッチ相との二相が混合することになる。このような二相混合では通常は、各々の平衡圧で二段プラトを形成するが、本発明合金では、常圧で使用可能な圧力範囲で平坦なプラトを形成している。これは、互いの界面が整合で連続的であり、これがナノオーダーで二相混合しているため、水素吸放出特性もまた連続的になったものと考えられる。

【0016】また、図中のBCDの領域は、C14(TiCr<sub>2</sub>)単相領域であって、本発明はこの範囲を除外している。従来のC14相型合金には、BCC相を含むとの報告がいくつあるが、これらの水素の吸放出は、主相のラーベス相部が機能しているだけで、BCC相部は、微粉化防止による耐久性向上程度の作用しか行っていないものであった。さらに、FGはスピノーダル分解の生ずる限界を示すもので、この範囲外ではスピノーダル分解は起こらない。なお、この図で前記BCD域の近傍側では、C14相+BCC相であって、それより純V側では(図中2本の点線の内、左側の点線よりV側)BCC相単相となっている。

【0017】本発明のスピノーダル分解相が主な相として存在し、この規則的な周期構造を有する二相が主として水素吸収作用を行うものであれば、異なる構造の第3の相が混在したり、あるいは、異なる構造のマトリックス中にコロニー状に存在する相がスピノーダル分解相であってもよい。

【0018】以下に、第3発明および第4発明の限定理由についてさらに詳述する。本発明の三元系を構成する二元系のTi-Cr系においては、その二元系状態図から、低温域では六方晶の $\alpha$ 相が形成するが、スピノーダル分解域は比較的広く、この分解域から急冷するような特定の製造条件でなくともスピノーダル反応は起こる。しかし、Ti-V系ではその領域が狭く、急冷等の手段でないと分解させるのは困難となる。

【0019】一方、Cr-V系は全率型固溶体を形成するので、本発明の合金設計では三元系状態図に替えて二元系状態図に基づいて、すなわちTi-Cr系およびTi-V系を参照することで十分に設計することが可能と考える。まず、本発明においては、スピノーダル分解を起こさせるために、鋳造材において合金元素を一旦溶体化し、これをスピノーダル分解の生ずる二相分離領域内で熱処理する。これは鋳造まま材における微細組織においては、二相の分離は確認できるものの、特定の結晶方位への周期構造は確認されなかったことによる。このような組織の規則化には、凝集反応を促進するための熱的な駆動力が必要となり、具体的には二相分離領域内の熱処理で実現する。

【0020】この熱処理の作用については、さらに次の

ように敷衍できる。前述のように二相の界面で生じている格子歪が、水素化により生ずる水素化歪の分布状態を変化させる。特に、本発明のようなBCC構造の合金においては、水素化によって生ずる歪が水素吸収および放出の圧力差(ヒステリシス)に大きな影響を及ぼす。本発明のように微細構造をもつ合金においては、このような初期の歪を熱処理により制御できるため、ヒステリシスの小さい最適な歪分布を作り出すことが可能となる。

【0021】本発明においては、700°C未満では溶体化処理効果が得難くなり、一方、1500°C超の場合は溶体化処理効果が飽和する傾向にあり、このため700~1500°Cに限定する。また、溶体化処理において、その処理時間として、1分未満では溶体化処理効果が不十分であり、100時間超では溶体化処理効果が飽和する傾向にありこれ以下で十分である。このため1分~100時間に限定する。この溶体化処理により均質化処理も行われる。

【0022】この溶体化処理後の処理として冷却処理および/または350~1200°Cの時効処理を、単独または組み合わせて行ってよく、また好ましくは冷却処理は焼入れ処理である。冷却処理の前に、溶体化処理温度より低い温度で保持することもあり得る。また、時効処理が行われない場合には、溶体化処理は均質化処理と同義である。

【0023】スピノーダル分解は、核生成-成長型の二相分離とは異なり、固溶体内部での溶質濃度ゆらぎから始まるため、極めて均一にかつ急速に分解が進行する。スピノーダル分解により形成した二相は、一般的には変調構造とよばれ、成分や熱処理などの製造条件により数nmから数十nmまで制御することが可能である。また相互の二相は整合関係にあり、格子定数のミスマッチ分だけ界面に整合歪を生ずる。本発明はこの整合歪を、水素化物の不安定性に寄与するものとして利用するものである。

【0024】さらに、本発明におけるスピノーダル分解により形成した周期構造とは、(1)スピノーダル分解により形成中の濃度ゆらぎの状態、(2)スピノーダル分解は完了し、濃度振幅が一定になった状態、(3)凝集反応によりその波長が増大する状態までを意味する。本発明の組織は、二相を含む制限視野から得られた透過電子顕微鏡の回折図形が、一種類のBCC構造のパターンと各スポットに現れたサテライトのみであったことからも、特定の結晶方位にナノスケールで規則的に配列し、一定量の格子歪みを伴う周期構造である。以下に、本発明について実施例の添付図を参照してさらに詳述する。

#### 【0025】

##### 【実施例】

###### 実施例1

本実施例は、Ti-Cr-V系合金組成の検討のために実施したものである。水素吸収合金の試料は次のように

作成した。本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーク溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空気中で粉碎し、活性化処理として、500°C、10<sup>-4</sup>torr真空引き+50atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸収量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法（JIS H7201）に規定されている真空原点法で行ったものである。また透過電子顕微鏡観察はバルクの試料からイオンミリングで薄膜を作製した。

【0026】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により\*

\* 求めることができる。

【0027】リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。リートベルト解析では、平均としての相分率や結晶構造パラメータが精度よく得られるが、その解析のためには相当に確からしい結晶構造モデルが必要である。この透過電子顕微鏡法とリートベルト解析法の二つの手法の組み合わせは、互いの短所を補いあって、水素吸収合金の研究に限らず、新しいナノスケールでの構造制御による

10 材料開発の有力な手掛かりとなると考えられる。

【0028】本実施例の合金は、前記製造方法でTi-Cr-V系合金を作成し、前記測定方法によって測定したものである。合金組成と各合金の格子定数および水素吸放出量の測定結果をまとめて表1に示す。

【0029】

【表1】

合 金	格子定数 (nm)	水素吸放出量 (H/M)
Ti <sub>5</sub> Cr <sub>70</sub> V <sub>25</sub>	0.2930	0.01
Ti <sub>11</sub> Cr <sub>59</sub> V <sub>20</sub>	0.2940	0.05
Ti <sub>26</sub> Cr <sub>59</sub> V <sub>24</sub>	0.3000	0.2
Ti <sub>30</sub> Cr <sub>45</sub> V <sub>25</sub>	0.3020	0.5
Ti <sub>33</sub> Cr <sub>42</sub> V <sub>25</sub>	0.3033	1
Ti <sub>35</sub> Cr <sub>45</sub> V <sub>20</sub>	0.3040	1.2
Ti <sub>42</sub> Cr <sub>39</sub> V <sub>25</sub>	0.3048	1.3
Ti <sub>45</sub> Cr <sub>29</sub> V <sub>21</sub>	0.3052	1.2
Ti <sub>55</sub> Cr <sub>29</sub> V <sub>14</sub>	0.3060	0.5
Ti <sub>64</sub> Cr <sub>24</sub> V <sub>12</sub>	0.3080	0.3
Ti <sub>70</sub> Cr <sub>20</sub> V <sub>10</sub>	0.3110	0.2

【0030】図3にTi-Cr-V合金の水素吸放出量と格子定数との関係を示す。この図で、横軸の格子定数平均値はスピノーダル分解によって形成される二相の見かけ上の格子定数であって、単相としたものではなく二相各々の格子定数を平均したものである。格子定数平均値が0.2950nm未満では、水素吸放出量が低く、0.2950nmより大きくなるにつれて水素吸放出量が増大して0.3040nm付近で極大値1.4H/Mをとり、その後は格子定数平均値が増大すると水素吸放出量は急激に減少する。この図から、一定量以上の水素吸放出量を得るために、BCC相を構成するナノオーダーの二相の格子定数の平均値が0.2950nmから0.3060nmの範囲が最適である。

【0031】さらに、前記格子定数と成分との関係を把握するために、CrおよびTi含有量を種々変化させて格子定数を測定した。その結果を図4(a)および(b)に、成分と格子定数との関係で示す。図4(a)からCr量が増加すると格子定数は減少する傾向にあ

り、一方、図4(b)ではTi量の増加とともに、格子定数は増大する傾向にある。これらの図から、前記0.2950nmから0.3060nmの範囲の格子定数を与えるTi, Cr, Vの組成範囲は図4(a)および(b)の結果から、好ましい範囲は以下に示す通りである。

5 < Ti (at. %) < 60, 10 < Cr (at. %) < 80, 40 10 < V (at. %) < 80

この時、合金中にBCC型とは異なる別のC14型結晶構造の相が重量分率で90%以上形成する範囲を除いている。

【0032】実施例2

本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理による特性制御方法の検討を行ったものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例の合金組成はTi<sub>25</sub>Cr<sub>35</sub>V<sub>40</sub>である。本実施例では、Ti-Cr-V合金を熱処理して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の

特性を制御した。

【0033】スピノーダル分解相を形成する熱処理後の変調構造波長は、その熱処理温度により変化する。この変調構造波長と熱処理温度との関係を図5に示す。この図から熱処理温度が上昇すると変調構造波長は減少し、生成相の成長が緩慢となることが分かる。この図から好みの熱処理温度は700～1500℃である。

【0034】代表的な熱処理を施した合金の圧力-組成等温線を図2(a)に示す。この図で、40℃での熱処理有りの場合の水素吸蔵量は、約3.7wt%であり、熱処理無しのものでは、約3.1wt%である。次に、図2(a)に基づくプラト部平坦度の説明図を図2(b)に示す。この図で、プラト部平坦性ファクターSfは、 $S_f = d(\ln P_d/P_0)/d(H/M)$ で評価され、Sfが小さい熱処理有りのものでは平坦性は顕著に向上している。

【0035】さらに、前記プラト部平坦性とナノオーダー組織の変調構造波長との関係を図6に示す。変調構造波長は熱処理温度を上げることにより減少し、これによりSfは小さくプラト部は平坦化し、この熱処理により圧力-組成等温線のプラト部の平坦性が向上し、結果として、最大吸蔵量と放出量が増大している。

【0036】以上の説明から、変調構造波長を制御するためには、鋳造-凝固時の冷却速度、熱処理の温度と時間、焼入れの条件、時効熱処理の温度と時間などが要因として考えられ、最適なプラト部平坦性を得るために、この熱処理の結果として与えられる第2相の波長を、好みの100nm以下に制御することが必要である。

### 【0037】実施例3

本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理によるスピノーダル分解により形成されるナノオーダーの微細組織の制御方法の検討のために実施したものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例では、TiCrV合金の熱処理有無を比較して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の特性を制御した結果である。

【0038】図7に、小型アーケ溶解で鋳造したままの材料と1200℃で2hr熱処理をした試料中に見られるナノオーダーの微細組織の透過電子顕微鏡写真を示す。図7(a)は鋳造したままで熱処理無しのもので、図7(b)は1200℃×2hr油冷(焼入れ)処理をしたナノオーダーの微細組織である。

【0039】図7(a)において、小型アーケ溶解は、通常のアーケ溶解より冷却速度は比較的大きいが、この鋳造-凝固のプロセスにおいても、スピノーダル分解を\*

\*起こし、比較的、波長の大きい変調構造が形成している。これを1200℃で溶体化した後、油冷することによりこの組織はさらに微細化し、変調構造の方位に対する依存性は小さくなっていることが分かる。

### 【0040】

【発明の効果】本発明では、BCC合金における、反応速度が遅く、活性化が困難で、かつ実用的な条件での放出特性が劣っている点を改善し、ナノオーダに形成した二相により生じた界面は、高速拡散路として金属内部での水素原子の移動を速め、反応速度の改善や活性化の容易さにつながる。また界面近傍では二相間の整合歪により、水素化物の安定性が下がっていると考えられ、このことが水素放出特性の改善につながっていると考えられる。本発明は、これらの相乗効果により、BCC合金の水素放出特性を著しく改善できた。さらに、ナノオーダで二相が分散しており、さらに二相界面が整合で特定の結晶方位に配列している場合、その界面と整合歪の影響領域の密度は、特性を顕著に向上すると考えられる。また、本発明では、均一に二相を分散させているため、歪みを局所化することもなく、その界面は整合であるため、亀裂の起点にもなり難い。結果として、微粉化され難く、このことは耐久性を著しく向上すると考えられる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTi-Cr-V系合金の組成範囲を示す図で、(a)三元系状態図での範囲、(b)各点の合金組成を示す図である。

【図2】本発明のTi-Cr-V系合金の40℃における熱処理有無での水素吸蔵および放出特性を示す図で、(a)水素吸放出特性、(b)プラト部平坦性の説明図である。

【図3】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と水素吸放出量の関係を示す図である。

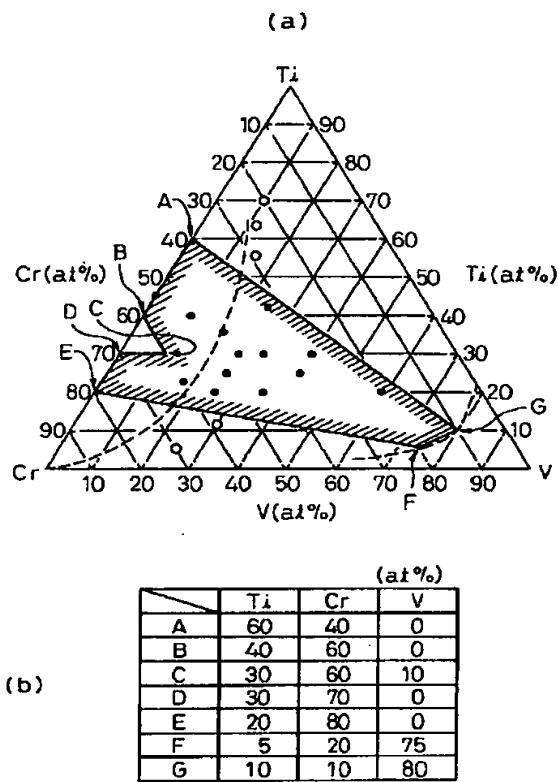
【図4】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と組成の関係を示す図で、(a)Cr(at.%)との関係、(b)Ti(at.%)との関係を示す図である。

【図5】本発明のTi-Cr-V系合金の熱処理温度と変調構造波長との関係を示す図である。

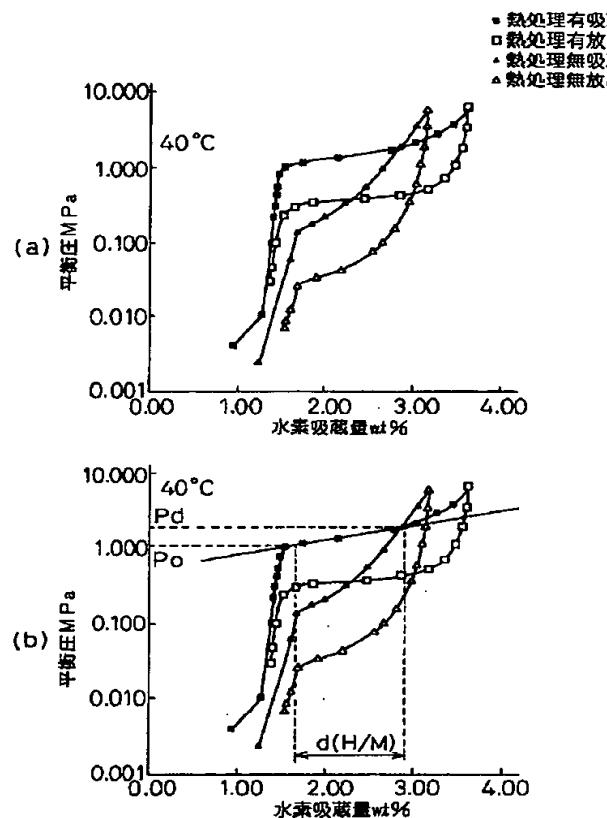
【図6】本発明のTi-Cr-V系合金の変調構造波長とプラト部平坦性ファクターSfとの関係を示す図である。

【図7】本発明のTi-Cr-V系合金の金属組織を示す透過電子顕微鏡写真で、(a)鋳造材、(b)熱処理材(1200℃×2hr油冷)である。

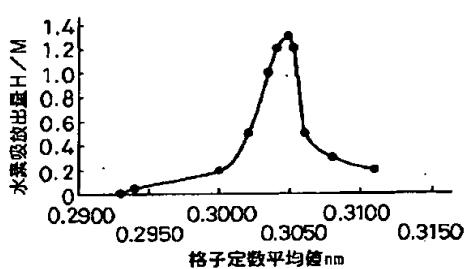
【図1】



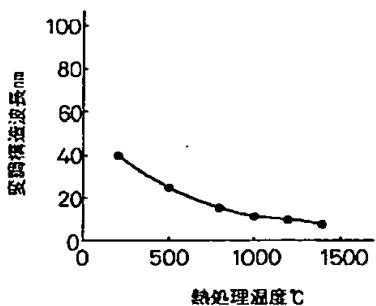
【図2】



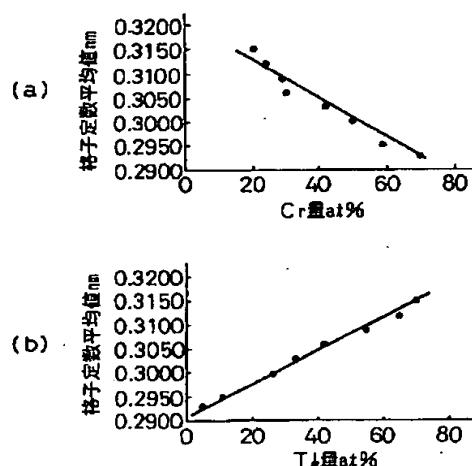
【図3】



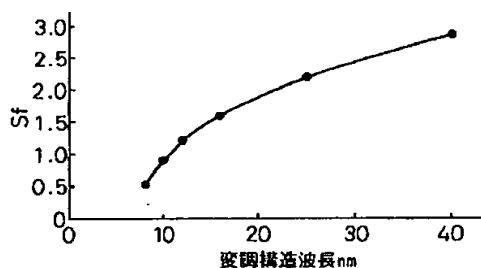
【図5】



【図4】



【図6】



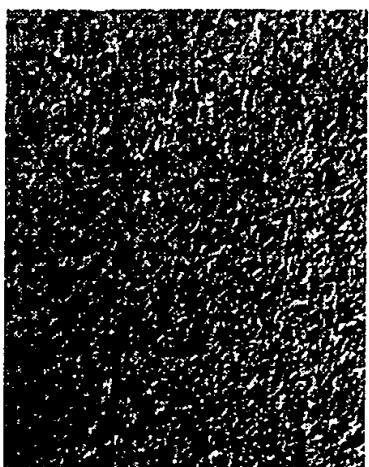
【図7】

図面代用写真

(a)



(b)



50nm

フロントページの続き

(51) Int. Cl. \*  
 C 22 F 1/18  
 // C 22 F 1/00

識別記号  
 6 4 1  
 6 8 2  
 6 9 1

F I  
 C 22 F 1/18  
 1/00  
 H  
 6 4 1 A  
 6 8 2  
 6 9 1 B

692

691C

692Z

(72)発明者 秋葉 悅男  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質  
工学工業技術研究所内

文献 1

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平10-110225  
(43)【公開日】平成10年(1998)4月28日  
(54)【発明の名称】水素吸蔵合金およびその製造方法  
(51)【国際特許分類第6版】

C22C	1/00	
	14/00	
	27/02	101
	27/06	
	30/00	
C22F	1/18	
// C22F	1/00	641
		682
		691
		692

【FI】

C22C	1/00	N
	14/00	A
	27/02	101 Z
	27/06	
	30/00	
C22F	1/18	H
	1/00	641 A
		682
		691 B
		691 C
		692 Z

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】FD

【全頁数】9

(21)【出願番号】特願平8-281822  
(22)【出願日】平成8年(1996)10月3日

(71)【出願人】

【識別番号】000003207

【氏名又は名称】トヨタ自動車株式会社

【住所又は居所】愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74)【上記1名の代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】石田 敬 (外3名)

(71)【出願人】

【識別番号】000001144

【氏名又は名称】工業技術院長

【住所又は居所】東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)【上記1名の復代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】石田 敬 (外4名)

(72)【発明者】

【氏名】射場 英紀

【住所又は居所】愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】秋葉 悅男

【住所又は居所】茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質工学工業技術研究所内

(57)【要約】

【課題】本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に実用的な温度と圧力域での放出平衡圧の平坦性を改善のためにスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能として、活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法を提供する。

【解決手段】組成が一般式、 $Ti_x Cr_y V_z$  (但し、x, y, zは原子%表示、 $x+y+z=100$ )で表され、C14(ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造)単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造からなり、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下であり、製造法は、700 ~ 1500°Cで、1分~100 時間の溶体化処理と、冷却処理および/または350 ~ 1200°Cで、1分~200 時間の時効処理からなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成が一般式、 $Ti_x Cr_y V_z$  (但し、x, y, zは原子%表示、 $x+y+z=100$ )で表され、C14(ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造)単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、該スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下である該体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】請求項1に記載の組成が、Ti-Cr-V三元系状態図の図1で示される点A, B, C, D, E, FおよびGからなる線分で囲まれる範囲内(但し、線分上を含む)にあることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】請求項1または2に記載のTi-Cr-V三元系合金を溶解・鋳造し、該鋳造インゴットに700 ~ 1500°Cで、1分~100 時間の溶体化処理を施す工程と、次に冷却処理する工程と、さらに350 ~ 1200°Cで、1分~200 時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】請求項1または2に記載のTi-Cr-V三元系合金を溶解・鋳造し、該鋳造インゴットに700 ~ 1500°Cで、1分~100 時間の溶体化処理を施す工程と、次に350 ~ 1200°Cで、1分~200 時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に平衡圧の平坦性(プラト部平坦性)を改善するためスピノーダル分解により形成した微細構造の制御を可能とした活性化および吸放出量に優れた水素吸蔵合金およびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】地球環境問題の観点から、化石燃料に替わる新しいエネルギーとして、太陽熱、原子力、水力、風力、地熱、廃熱の再利用などが、提案されている。しかし、いずれの場合も、そのエネルギーをどのように貯蔵し、輸送するかが共通の問題となっている。太陽熱や水力を使って水を電気分解し、これによって得られた水素をエネルギー媒体として用いるシステムは、原料が水であり、エネルギーを消費してできる生成物がまた水であるという点で、究極のクリーンエネルギーといえる。

【0003】この水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、その体積密度は、液体あるいは固体水素とほぼ同等あるいはそれ以上である。この水素吸蔵材料として、V, Nb, TaやTi-V合金などの体心立方構造(以下BCC構造と呼称する)の金属は、すでに実用化されているLaNi<sub>5</sub>などのAB<sub>5</sub>型合金やTiMn<sub>2</sub>などのAB<sub>2</sub>型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することは古くから知られていた。これは、BCC構造では、その結晶格子中の水素吸蔵サイトが多く、計算による水素吸蔵量がH/M=2.0(原子量50程度のTiやVなど合金では約4.0wt%)と極めて大きいためである。

【0004】純バナジウム合金においては、結晶構造から計算された値とほぼ同じ約4.0wt%を吸蔵し、その約半分を常温常圧下で放出する。同じ周期表の5A族の元素のNbやTaにおいても同様に大きな水素吸蔵量と良好な水素放出特性を示すことが知られている。V, Nb, Taなどの純金属では、非常にコストが高いため、水素タンクやNi-MH電池などある程度の合金量を必要とする工業的な応用においては現実的でない。そこで、Ti-VなどのBCC構造を有する成分範囲の合金において、その特性が調べられてきた。しかし、これらのBCC合金では、V, Nb, Taにおいても問題とされている反応速度が遅い、活性化が困難という点に加えて、実用的な温度・圧力では吸蔵するのみで放出量は少ない等の新しい問題点も生じている。この結果としてBCC相を主たる構成相とする合金は、いまだ実用には至っていない。

【0005】これまでの合金化による特性制御の試みは、AB<sub>5</sub>型、AB<sub>2</sub>型あるいはBCC型のいずれにおいても成分設計により行われてきた。しかし成分の設定範囲はいずれの例においても金属間化合物単相やBCC固溶体単相の範囲を越えるものではなかった。この分野の公知技術として、特開平7-252560号公報には、五元素以上の組成から構成される結晶構造が体心立方構造であって、Ti-Cr系を基本にTi<sub>100-x-y-z</sub>Cr<sub>x</sub>A<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、AがV, Nb, Mo, Ta, Wの一種と、BがZr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの二種以上からなる合金が開示されている。その効果として、格子定数の最適化だけでは十分に水素吸蔵効果が期待できなく、さらに空隙に配置可能なる仮想球の大きさが半径で、0.33Å以上の場合に水素吸蔵量は大幅に増大することが開示されている。しかし、本公報にはスピノーダル分解している領域を利用する認識はなく、格子定数の規定に留まっている。

【0006】また、前記従来技術のような五元系のBCC構造の合金では、その金属組織は多相であるにも関わらず、固溶体単相としての取扱で整理している。このように従来では、二相以上の合金の金属組織に注目しこれを制御することに言及したものはなく、単相以外については全く開示されていない。その効果においても、反応速度や活性化条件などを緩和するものの、放出特性自体の改善つまり放出の温度や圧力条件の緩和には至っていない。このように従来では、多相化技術に注目しこの影響を把握し、さらにこれを制御して、容量の大幅な増大や吸放出条件を緩和する技術は実現されていない。そのため、多相化の制御技術によってこれら特性をさらに改善可能なる水素吸蔵合金の技術開発が望まれていた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、実用的な温度と圧力域で水素吸蔵合金の平衡圧の平坦性を改善するために、下記の点からTi-Cr-V系の化学成分および熱処理の最適化をはかり、エネルギーキャリアとして有効に利用できる画期的な高容量合金を提供すること

である。

(1)平坦性(プラト部平坦性)に大きく影響する合金内部歪みと構造との関係からこれらを最適化し、構成相の複合則以上の水素吸蔵量を得る。

(2)多相における変調構造の波長および振幅の制御要因を明確にして、実プロセスにおいて構造最適化の制御を可能とする。さらに、本発明の他の目的は、BCC相でのスピノーダル分解を生ずる範囲を前提に、前記構造の改善に最も適した化学成分を検討し、高機能構成相を有する合金を提供する。また、本発明の別の目的は、二相分離状態での構造の最適化を評価するために、新規な構造解析ソフトを利用した評価法に基づく合金を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が一般式、 $Ti_x Cr_y V_z$  (但し、x, y, zは原子%表示、 $x+y+z=100$ ) で表され、C14(ラーベス相の代表的構造の一種、 $MgZn_2$ 型結晶構造) 単相領域を除き、体心立方構造相が出現し、かつスピノーダル分解が起こる範囲にあり、前記スピノーダル分解により形成された規則的な周期構造を有し、見かけ上の格子定数が0.2950nm以上で、0.3060nm以下である前記体心立方構造相を主相として有することを特徴とする水素吸蔵合金によって達成される。

【0009】また、上記の目的は、前記組成が、Ti—Cr—V三元系状態図の図1で示される点A, B, C, D, E, FおよびGからなる線分で囲まれる範囲内(但し、線分上を含む)にあることを特徴とする水素吸蔵合金によっても達成される。さらに、上記の目的は、前記Ti—Cr—V三元系合金を溶解・鋳造し、前記鋳造インゴットに700～1500°Cで、1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、次に冷却処理する工程と、さらに350～1200°Cで、1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0010】さらに、上記の目的は、前記Ti—Cr—V三元系合金を溶解・鋳造し、前記鋳造インゴットに700～1500°Cで、1分～100時間の溶体化処理を施す工程と、次に350～1200°Cで、1分～200時間の時効処理を施す工程からなることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】発明者等は、これまでの多数の実験から、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオーダの微細な二相に規則的に分解した合金において、水素放出特性が著しく改善されるとの知見を得た。Ti, CrおよびV系においては、結晶構造がBCCで、スピノーダル分解により形成し特定の結晶方位に成長した格子定数の異なる二相は、1.0nmから100nmの間隔で周期的構造を有する。この規則的なナノオーダ周期構造により、BCC金属が構造的に持つ大きな水素吸蔵量を、実用的な温度と圧力域で放出させ、かつ活性化条件を緩和し、反応速度を改善する。この知見に基づく本発明の第1発明は、スピノーダル分解を起こすBCC合金の二相の界面は、水素原子の移動を速め、反応速度の改善、活性化の容易さが達成される。また、界面近傍では、二相間の整合歪により水素化物の安定性が下がっており、このことが水素放出特性の改善につながっていると推測される。

【0012】このスピノーダル分解による変調構造組織の成長は、初期段階の濃度ゆらぎから濃度振幅を増大させるスピノーダル分解期と、これにより形成した変調構造の波長を増大させる波長増大期に分けることができる。Ti—Cr—V系およびTi—Mn—V系においては、スピノーダル分解期の反応が非常に速く、例えば鋳造凝固時や熱処理後の焼き入れ時に、この反応は完了し、既に変調構造が形成する。本発明では、既に分解完了後の、濃度波長の増大をコントロールすることによって、水素吸蔵量および放出特性および特にプラト平坦性の制御を可能とした。

【0013】第2発明は、Ti—Cr—V系状態図(図1(a))を参照して、請求の範囲を示したものである。各点A, B, C, D, E, FおよびGの成分値は図1(b)に示され、本発明の範囲は各線分上を含め各点で囲まれた斜線の領域とするものである。この図で、AGは見かけ上の格子定数(二相の平均格子定数)が0.3060nmの境界線であり、EFは見かけ上の格子定数(二相の平均格子定数)が0.2950nmの境界線である。この両直線間の範囲外では後述のごとく、水素吸蔵量および放出特性の両特性を満足することはできないため、本発明は両直線間の範囲内に限定する。

【0014】このことは、微細組織と水素吸蔵量および放出特性とが関係する要因として、■温度振幅の増大により、形成した二相の濃度が元の合金濃度とは異なること、■二相の界面は、スピノーダル分解期には整合界面であって、そのため界面には二相の格子定数のミスマッチ分

だけ格子歪みを生じていることが考えられる。これらの要因と実際の水素吸蔵特性に対する効果のメカニズムについては、次のように考えられる。

【0015】前述のように、二相の濃度が異なるため、互いに格子定数が5／100nm程度ずれており、このことによって生ずる水素吸放出の平衡圧の変化は、極めて大きくなる。すなわち、格子定数が大きく、低い平衡圧で吸蔵するTiリッチ相と、格子定数が小さく高い平衡圧で吸蔵するVリッチ相との二相が混合することになる。このような二相混合では通常は、各々の平衡圧で二段プラットを形成するが、本発明合金では、常圧で使用可能な圧力範囲で平坦なプラットを形成している。これは、互いの界面が整合で連続的であり、これがナノオーダーで二相混合しているため、水素吸放出特性もまた連続的になったものと考えられる。

【0016】また、図中のBCDの領域は、C14(TiCr<sub>2</sub>)単相領域であって、本発明はこの範囲は除外している。従来のC14相型合金には、BCC相を含むとの報告がいくつかあるが、これらの水素の吸放出は、主相のラーベス相部が機能しているだけで、BCC相部は、微粉化防止による耐久性向上程度の作用しか行っていないものであった。さらに、FGはスピノーダル分解の生ずる限界を示すもので、この範囲外ではスピノーダル分解は起こらない。なお、この図で前記BCD域の近傍側では、C14相+BCC相であって、それより純V側では(図中2本の点線の内、左側の点線よりV側)BCC相単相となっている。

【0017】本発明のスピノーダル分解相が主な相として存在し、この規則的な周期構造を有する二相が主として水素吸蔵作用を行うものであれば、異なる構造の第3の相が混在したり、あるいは、異なる構造のマトリックス中にコロニー状に存在する相がスピノーダル分解相であってもよい。

【0018】以下に、第3発明および第4発明の限定理由についてさらに詳述する。本発明の三元系を構成する二元系のTi-Cr系においては、その二元系状態図から、低温域では六方晶の $\alpha$ 相が形成するが、スピノーダル分解域は比較的広く、この分解域から急冷するような特定の製造条件でなくともスピノーダル反応は起こる。しかし、Ti-V系ではその領域が狭く、急冷等の手段でないと分解させるのは困難となる。

【0019】一方、Cr-V系は全率型固溶体を形成するので、本発明の合金設計では三元系状態図に替えて二元系状態図に基づいて、すなわちTi-Cr系およびTi-V系を参照することで十分に設計することが可能と考える。まず、本発明においては、スピノーダル分解を起こさせるために、鋳造材において合金元素を一旦溶体化し、これをスピノーダル分解の生ずる二相分離領域内で熱処理する。これは鋳造まま材における微細組織においては、二相の分離は確認できるものの、特定の結晶方位への周期構造は確認されなかったことによる。このような組織の規則化には、凝集反応を促進するための熱的駆動力が必要となり、具体的には二相分離領域内での熱処理で実現する。

【0020】この熱処理の作用については、さらに次のように敷衍できる。前述のように二相の界面で生じている格子歪が、水素化により生ずる水素化歪の分布状態を変化させる。特に、本発明のようなBCC構造の合金においては、水素化によって生ずる歪が水素吸蔵および放出の圧力差(ヒステリシス)に大きな影響を及ぼす。本発明のように微細構造をもつ合金においては、このような初期の歪を熱処理により制御できるため、ヒステリシスの小さい最適な歪分布を作り出すことが可能となる。

【0021】本発明においては、700 °C未満では溶体化処理効果が得難くなり、一方、1500°C超の場合は溶体化処理効果が飽和する傾向にあり、このため700～1500°Cに限定する。また、溶体化処理において、その処理時間として、1分未満では溶体化処理効果が不十分であり、100時間超では溶体化処理効果が飽和する傾向にありこれ以下で十分である。このため1分～100時間に限定する。この溶体化処理により均質化処理も行われる。

【0022】この溶体化処理後の処理として冷却処理および/または350～1200°Cの時効処理を、単独または組み合わせて行ってよく、また好ましくは冷却処理は焼入れ処理である。冷却処理の前に、溶体化処理温度より低い温度で保持することもあり得る。また、時効処理が行われない場合には、溶体化処理は均質化処理と同義である。

【0023】スピノーダル分解は、核生成-成長型の二相分離とは異なり、固溶体内部での溶質濃度ゆらぎから始まるため、極めて均一にかつ急速に分解が進行する。スピノーダル分解により形成した二相は、一般的には変調構造とよばれ、成分や熱処理などの製造条件により数nmから数十nmまで制御することが可能である。また相互の二相は整合関係にあり、格子定数のミスマッチ分だけ界面に整合歪を生ずる。本発明はこの整合歪を、水素化物の不安定性に寄与するものとして利用するものである。

【0024】さらに、本発明におけるスピノーダル分解により形成した周期構造とは、(1)スピノーダル分解により形成中の濃度ゆらぎの状態、(2)スピノーダル分解は完了し、濃度振幅が一定になった状態、(3)凝聚反応によりその波長が増大する状態までを意味する。本発明の組織は、二相を含む制限視野から得られた透過電子顕微鏡の回折図形が、一種類のBCC構造のパターンと各スポットに現れたサテライトのみであったことからも、特定の結晶方位にナノスケールで規則的に配列し、一定量の格子歪みを伴う周期構造である。以下に、本発明について実施例の添付図を参照してさらに詳述する。

【0025】

【実施例】

実施例1本実施例は、Ti-Cr-V系合金組成の検討のために実施したものである。水素吸蔵合金の試料は次のように作成した。本実施例の試料は、全て水冷銅ハースを用いたアルゴン中アーケ溶解で約20gのインゴットで行った。本実施例のデータはすべて鋳造したままのインゴットを空气中で粉碎し、活性化処理として、500°C、10<sup>-4</sup>torr真空引き+50atm水素加圧を4サイクル繰返し行った後、合金の水素吸蔵量と吸放出特性は、容積法による圧力組成等温線測定法(JIS H7201)に規定されている真空原点法で行ったものである。また透過電子顕微鏡観察はバルクの試料からイオンミリングで薄膜を作製した。

【0026】また、合金の構造解析は、透過電子顕微鏡と付属のEDX(エネルギー分散型X線回折)を用いて行った。さらに透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により求めることが可能である。

【0027】リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。リートベルト解析では、平均としての相分率や結晶構造パラメータが精度よく得られるが、その解析のためには相當に確からしい結晶構造モデルが必要である。この透過電子顕微鏡法とリートベルト解析法の二つの手法の組み合わせは、互いの短所を補いあって、水素吸蔵合金の研究に限らず、新しいナノスケールでの構造制御による材料開発の有力な手掛かりとなると考えられる。

【0028】本実施例の合金は、前記製造方法でTi-Cr-V系合金を作成し、前記測定方法によって測定したものである。合金組成と各合金の格子定数および水素吸放出量の測定結果をまとめて表1に示す。

【0029】

【表1】

合 金	格子定数 (nm)	水素吸放出量 (H/M)
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.2</sub>	0. 2930	0. 01
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.0</sub>	0. 2940	0. 05
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.4</sub>	0. 3000	0. 2
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.8</sub>	0. 3020	0. 5
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.6</sub>	0. 3033	1
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.0</sub>	0. 3040	1. 2
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.2</sub>	0. 3048	1. 3
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.1</sub>	0. 3052	1. 2
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.5</sub>	0. 3060	0. 5
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.3</sub>	0. 3080	0. 3
Ti <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.9</sub> V <sub>0.9</sub>	0. 3110	0. 2

【0030】図3にTi-Cr-V合金の水素吸放出量と格子定数との関係を示す。この図で、横軸の格子定数平均値はスピノーダル分解によって形成される二相の見かけ上の格子定数であつて、単相としたものではなく二相各々の格子定数を平均したものである。格子定数平均値が0.2950nm未満では、水素吸放出量が低く、0.2950nmより大きくなるにつれて水素吸放出量が増大して0.3040nm付近で極大値1.4H/Mをとり、その後は格子定数平均値が増大すると水素吸放

出量は急激に減少する。この図から、一定量以上の水素吸放出量を得るために、BCC相を構成するナノオーダーの二相の格子定数の平均値が0.2950nmから0.3060nmの範囲が最適である。

【0031】さらに、前記格子定数と成分との関係を把握するために、CrおよびTi含有量を種々変化させて格子定数を測定した。その結果を図4(a)および(b)に、成分と格子定数との関係で示す。図4(a)からCr量が増加すると格子定数は減少する傾向にあり、一方、図4(b)ではTi量の増加とともに、格子定数は増大する傾向にある。これらの図から、前記0.2950nmから0.3060nmの範囲の格子定数を与えるTi, Cr, Vの組成範囲は図4(a)および(b)の結果から、好ましい範囲は以下に示す通りである。

5 < Ti(at.%) < 60, 10 < Cr(at.%) < 80, 10 < V(at.%) < 80この時、合金中にBCC型とは異なる別のC14型結晶構造の相が重量分率で90%以上形成する範囲を除いている。

【0032】実施例2本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理による特性制御方法の検討を行ったものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例の合金組成はTi<sub>25</sub>Cr<sub>35</sub>V<sub>40</sub>である。本実施例では、TiCrV合金を熱処理して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の特性を制御した。

【0033】スピノーダル分解相を形成する熱処理後の変調構造波長は、その熱処理温度により変化する。この変調構造波長と熱処理温度との関係を図5に示す。この図から熱処理温度が上昇すると変調構造波長は減少し、生成相の成長が緩慢となることが分かる。この図から好ましい熱処理温度は700～1500°Cである。

【0034】代表的な熱処理を施した合金の圧力-組成等温線を図2(a)に示す。この図で、40°Cでの熱処理有りの場合の水素吸蔵量は、約3.7wt%であり、熱処理無しのものでは、約3.1wt%である。次に、図2(a)に基づくプラト部平坦度の説明図を図2(b)に示す。この図で、プラト部平坦性Fアクタ-Sfは、 $S_f = d(\ln P_d/P_0)/d(H/M)$ で評価され、Sfが小さい熱処理有りのものは平坦性は顕著に向かっている。

【0035】さらに、前記プラト部平坦性とナノオーダー組織の変調構造波長との関係を図6に示す。変調構造波長は熱処理温度を上げることにより減少し、これによりSfは小さくプラト部は平坦化し、この熱処理により圧力-組成等温線のプラト部の平坦性が向上し、結果として、最大吸蔵量と放出量が増大している。

【0036】以上の説明から、変調構造波長を制御するためには、鋳造-凝固時の冷却速度、熱処理の温度と時間、焼入れの条件、時効熱処理の温度と時間などが要因として考えられ、最適なプラト部平坦性を得るために、この熱処理の結果として与えられる第2相の波長を、好ましくは100nm以下に制御することが必要である。

【0037】実施例3本実施例は、Ti-Cr-V系合金の熱処理によるスピノーダル分解により形成されるナノオーダーの微細組織の制御方法の検討のために実施したものである。本実施例では、合金の製造法および測定方法は実施例1と同様の方法によって行った。本実施例では、TiCrV合金の熱処理有無を比較して、スピノーダル分解によって形成したナノオーダーの二相の特性を制御した結果である。

【0038】図7に、小型アーケ溶解で鋳造したままの材料と1200°Cで2hr熱処理をした試料中に見られるナノオーダーの微細組織の透過電子顕微鏡写真を示す。図7(a)は鋳造したままで熱処理無しのもので、図7(b)は1200°C × 2hr油冷(焼入れ)処理をしたナノオーダーの微細組織である。

【0039】図7(a)において、小型アーケ溶解は、通常のアーケ溶解より冷却速度は比較的大きいが、この鋳造-凝固のプロセスにおいても、スピノーダル分解を起こし、比較的、波長の大きい変調構造が形成している。これを1200°Cで溶体化した後、油冷することによりこの組織はさらに微細化し、変調構造の方位に対する依存性は小さくなっていることが分かる。

【0040】

【発明の効果】本発明では、BCC合金における、反応速度が遅く、活性化が困難で、かつ実用的な条件での放出特性が劣っている点を改善し、ナノオーダーに形成した二相により生じた界面は、高速拡散路として金属内部での水素原子の移動を速め、反応速度の改善や活性化の容易さにつながる。また界面近傍では二相間の整合歪により、水素化物の安定性が下がっていると考えられ、このことが水素放出特性の改善につながっていると考えられる。本発明は、これらの相乗効果により、BCC合金の水素放出特性を著しく改善できた。さらに、ナノオーダーで二相が分散しており、さらに二相界面が整合で特定の結晶方位に配列している場合、その界面と整合歪の影響領域の密度は、特性を顕著に向上すると考えられる。また、本発明では、均一に二

相を分散させているため、歪みを局所化することもなく、その界面は整合であるため、亀裂の起点にもなり難い。結果として、微粉化され難く、このことは耐久性を著しく向上すると考えられる。

## 図の説明

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のTi-Cr-V系合金の組成範囲を示す図で、(a)三元系状態図での範囲、(b)各点の合金組成を示す図である。

【図2】本発明のTi-Cr-V系合金の40°Cにおける熱処理有無での水素吸蔵および放出特性を示す図で、(a)水素吸放出特性、(b)プラト部平坦性の説明図である。

【図3】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と水素吸放出量の関係を示す図である。

【図4】本発明のTi-Cr-V系合金の格子定数平均値と組成の関係を示す図で、(a)Cr(at.%)との関係、(b)Ti(at.%)との関係を示す図である。

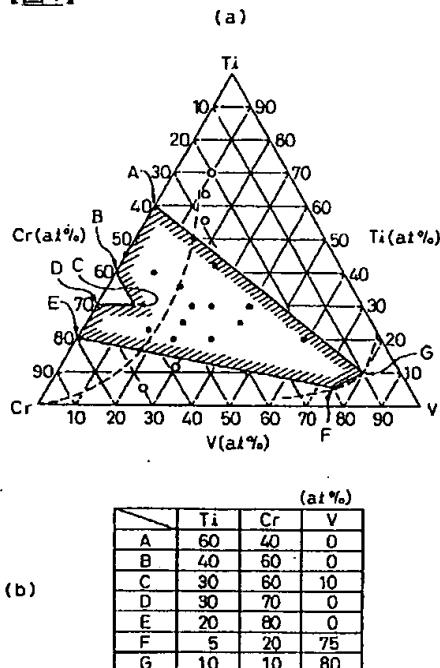
【図5】本発明のTi-Cr-V系合金の熱処理温度と変調構造波長との関係を示す図である。

【図6】本発明のTi-Cr-V系合金の変調構造波長とプラト部平坦性ファクターSfとの関係を示す図である。

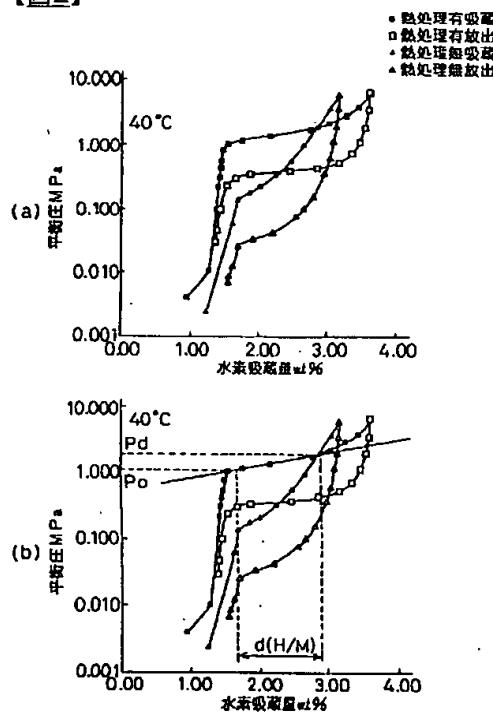
【図7】本発明のTi-Cr-V系合金の金属組織を示す透過電子顕微鏡写真で、(a)铸造材、(b)熱処理材(1200°C × 2hr 油冷)である。

## 図面

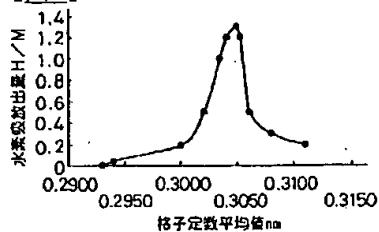
【図1】



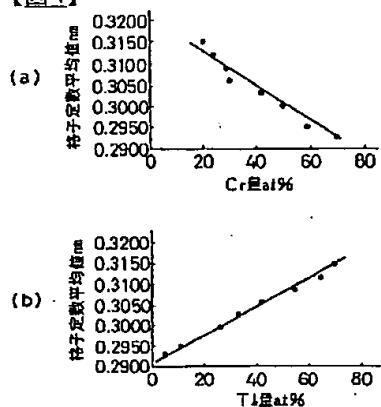
【図2】



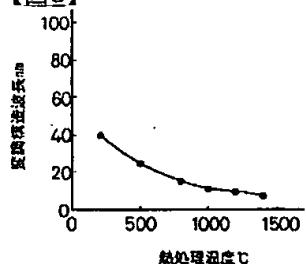
【図3】



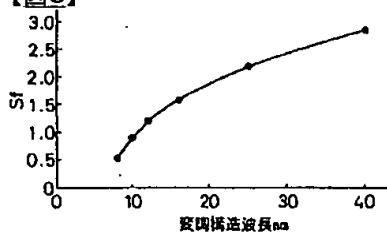
【図4】



【図5】



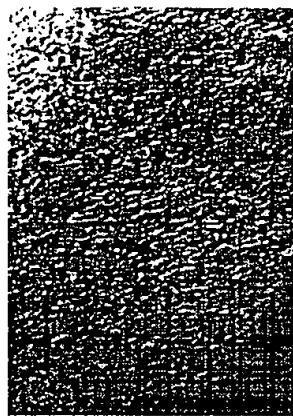
【図6】



【図7】

図面代用写真

(a)



(b)

